



**Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets**

(1) Numéro de publication:

0433138 A1

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

5

21 Numéro de dépôt: 90403462.6

⑤ Int. Cl. 5: D21C 9/10

© Date de dépôt: 06.12.90

② Priorité: 11.12.89 FR 8916322

(4) Date de publication de la demande:
19.06.91 Bulletin 91/25

(4) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

⑦ Demandeur: LA CELLULOSE DU PIN
353, bd du Président Wilson
F-33200 Bordeaux(FR)

② Inventeur: Slohan, Alain M.
Résidence Les Olympiades, Tokio II
F-33700 Mérignac(FR)
Inventeur: Dolgnie, Jean-Claude M.
5 Chemin des Vignes
F-33260 La Teste(FR)
Inventeur: Pommier, Jean-Claude M.
35 Allée de Gascogne
F-33170 Gradignan(FR)

⑦ Mandataire: Muller, René et al
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien
Lefranc-BP 135
F-93303 Aubervilliers. Cédex(FR)

54 Procédé de blanchiment de pâtes cellulaires chimiques.

57 L'invention concerne un procédé pour le blanchiment de pâtes cellulosiques chimiques, en vue d'obtenir des pâtes blanchies, absorbantes, sans utilisation de chlore.

Le procédé de blanchiment des pâtes chimiques utilise une séquence de différents traitements comprenant au moins un traitement par un agent de blanchiment ne contenant pas de chlore, au moins deux traitements alcalins et au moins un traitement acide, d'une durée d'au moins 5 minutes, intercalaire entre les deux traitements alcalins.

**PROCEDE DE BLANCHIMENT DE PATES CELLULOSES CHIMIQUES EN
VUE D'OBTENIR DES PATES BLANCHIES, ABSORBANTES.**

L'invention concerne le blanchiment des pâtes cellulaires chimiques, en particulier des pâtes bisulfites en vue d'obtenir des pâtes blanchies, absorbantes notamment des pâtes fluff, ayant la blancheur et l'hydrophilie désirées.

Les procédés industriels de blanchiment des pâtes cellulaires chimiques utilisent généralement 5 différentes séquences correspondant à différents traitements successifs, et généralement parmi ceux-ci au moins un traitement à l'aide de chlore ou de dérivés chlorés.

Ainsi, le procédé de blanchiment généralement utilisé jusqu'à présent met en œuvre successivement :

- a) un traitement de délignification à l'oxygène,
- b) un traitement de chloration (Cl_2) dans lequel le taux de substitution de Cl_2 par le b oxyde de chlore (ClO_2) peut atteindre 50 % à 100 %,
- c) un traitement d'extraction alcaline à l'aide de soude (NaOH) souvent renforcé par un traitement oxygène,
- d) un traitement au b oxyde de chlore,
- e) un traitement d'extraction alcaline,
- f) à nouveau un traitement au b oxyde de chlore.

D'autres traitements associés à des traitements utilisant des produits ou dérivés chlorés peuvent être mis en œuvre, notamment des traitements au peroxydes d'hydrogène (H_2O_2) et/ou des traitements à l'hypochlorite de sodium (NaOCl).

20 Dans la plupart des cas, des produits chlorés : Cl_2 , ClO_2 , NaOCl , sont utilisés et on ne connaît pas dans l'industrie des pâtes chimiques, des techniques efficaces permettant d'obtenir des pâtes chimiques blanchies, absorbantes, sans l'utilisation de ces produits.

Récemment, les contraintes d'environnement de plus en plus fortes ont amené les fabricants de pâtes cellulaires à modifier les séquences de blanchiment.

25 Les effluents rejetés par les usines fabriquant les pâtes cellulaires sont contrôlés et des limites sont imposées en ce qui concerne les composés organiques chlorés (taux de chlore : AOX, TOCl). Ces produits sont générés en majorité au stade de la chloration. Par l'utilisation de b oxyde de chlore on peut diminuer leur formation.

30 D'autre part, très récemment, il a été démontré que l'action du chlore avec certains composés de la pâte de bois fournissant la pâte fluff pouvait être susceptible de former de la dioxine, le b oxyde de chlore étant quant à lui moins néfaste dans ce sens.

La plus grande sensibilité aux problèmes de l'environnement impose donc aux fabricants de pâtes de profondes modifications des techniques de blanchiment et en particulier l'action de l'oxygène est intensifié, l'utilisation de chlore gazeux est réduite au profit du b oxyde de chlore, l'utilisation d'hypochlorite est supprimée.

35 Mais jusqu'à aujourd'hui, s'il est possible d'éliminer le chlore gazeux et l'hypochlorite, il n'était pas envisageable industriellement de se passer du b oxyde de chlore.

Des procédés utilisant de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène en tant qu'agent de blanchiment pour une pâte chimique ont déjà été décrits, par exemple dans la publication de brevet FR-A-2 474 550. Mais de tels procédés ne procurent pas à la fois la blancheur et l'hydrophilie désirées.

40 Un des problèmes rencontrés dans la préparation des pâtes absorbantes, surtout à partir des pâtes bisulfites, est la difficulté d'élimination des substances résiniques du bois. Ces produits, hydrophobes, doivent être extraits de la pâte afin de rendre les fibres hydrophiles.

Pour qu'une pâte chimique puisse être considérée comme absorbante on estime que sa teneur en résine, mesurée d'après la méthode de l'extraction au dichlorométhane (DCM) selon la norme ISO 624, doit être inférieure à 0,1 % et de préférence inférieure à 0,05 %.

45 Dans la publication Das Papier, DAS, vol. 40 n° 6, Juin 1986, DARMSTADT DE, pages 258-263, on a décrit un traitement de délignification d'une pâte sulfite qui utilise une séquence comprenant une étape rapide de traitement avec du peroxyde d'hydrogène en présence d'oxygène dans des conditions acides. Cette séquence présente une efficacité vis-à-vis de l'élimination de la lignine. En revanche, l'élimination des résines procurant finalement une pâte hydrophile n'est pas satisfaisante.

50 L'invention propose un procédé de blanchiment d'une pâte cellulose chimique, en particulier d'une pâte bisulfite, qui non seulement évite l'utilisation de produits chlorés, mais qui, en outre, par l'élimination des résines, permet d'obtenir une pâte hydrophile, ayant les propriétés d'absorption désirées.

Par procédé de blanchiment, on entend donc selon l'invention un procédé qui non seulement permet

d blanchir la pâte chimique, mais qui n'ouvre rend cette pâte hydrophile.

Le procédé selon l'invention comprend au moins un traitement par un agent de blanchiment ne contenant pas de chlore, au moins deux traitements alcalins et au moins un traitement acide d'une durée au moins égale à 5 minutes et de préférence au moins égale à 15 minutes, intercalaire entre les deux traitements alcalins.

Par traitement alcalin, on entend selon l'invention soit un traitement par la soude ou équivalent, soit un traitement en milieu alcalin, c'est-à-dire un traitement combinant l'action de la soude, ou équivalent, avec un autre agent, notamment l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène.

Par traitement acide, on entend selon l'invention soit un traitement par un acide, soit un traitement en milieu acide, c'est-à-dire combinant l'action de l'acide avec un autre agent, notamment l'oxygène, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone.

L'hydrophilie de la pâte est obtenue grâce à des traitements permettant l'élimination des produits extractibles hydrophobes qui sont des substances résiniques du bois.

Cette élimination est réalisée selon l'invention en faisant précédé au moins un traitement alcalin par un traitement acide. On a trouvé selon l'invention en particulier dans le cas des pâtes bisulfites que ce traitement acide prédisposait la résine à une meilleure dissolution par l'alcalin et donc favorisant son élimination par la suite. Mais pour que ce traitement acide est l'efficacité recherchée, il faut que ce traitement s'opère pendant une durée d'au moins 5 minutes et de préférence d'au moins 15 minutes.

Les réactifs et les traitements mis en oeuvre sont choisis parmi les suivants :

- oxygène en milieu alcalin,
- peroxyde d'hydrogène soit en milieu alcalin, soit en milieu acide,
- soude,
- combinaison d'oxygène et de peroxyde, soit en milieu alcalin, soit en phase acide,
- acide sulfurique, anhydride sulfureux, ou tout autre acide ne contenant pas de chlore et permettant l'obtention du pH désiré, inférieur à 5.

Selon une caractéristique du procédé selon l'invention, la séquence des traitements successifs commence par un traitement alcalin.

Le procédé de blanchiment selon l'invention peut utiliser les séquences de traitements suivantes, les lettres représentant les traitements explicités par la suite :

30

O - a - P

O - a - P - P

35

O - a - P - a - P

O - a - P - a - P - P

O - a - P - a - P - a - P

40

O - POa - P

O - POa - P - P

O - POa - P-a - P

45

O - Pa - O - Pa

60

55

O - POa - POa
 O - POa - POa - P
 O - POa - PO - P
 O - POa - PO - a - P
 O - a - PO - P
 O - a - PO - a - P
 10 O - a - PO - a - P - P
 O - a - PO - a - P - a - P
 O - a - O - P
 15 O - a - O - a - P
 O - a - O - a - P - P
 O - a - O - a - P - a - P
 P - a - P
 20 P - a - P - a - P
 e - P - a - P
 e - P - a - P - a - P
 25 e - a - P - a - P
 e - a - P - P
 e - a - P - a - P - P
 e - a - P - a - P - a - P
 30 e - a - PO - P
 e - a - PO - a - P
 e - a - PO - a - P - a - P
 e - POa - P
 35 C - a - O - P
 e - a - O - P - P
 e - a - O - a - P
 e - a - O - a - P - P
 40 e - a - O - a - P - a - P
 45

Les traitements désignés par des lettres et utilisés dans les séquences précédentes, sont les suivants, les concentrations étant exprimées en poids par rapport aux poids des pâtes sèches.

50 O : Traitements oxygène en phase alcaline

- concentration en pâte 6 à 12 % .
- quantité d'oxygène mise en œuvre 0,5 à 3 % en poids des pâtes sèches,
- quantité de soude ou d'une base équivalente mise en œuvre : 0,5 à 4,5 %
- 55 - température de 60 °C à 120 °C.
- pression : 1 à 5 bars
- durée de la réaction : 15 minutes à 120 minutes

a Traitements acide

- réactifs H_2SO_4 ou SO_2 ou H_3PO_4 , ou tout autre acide ne contenant pas de chlore et permettant d'obtenir un pH de 2 à 5,
- concentration en pâte : 2 à 12 %
- 5 - durée : 15 minutes à 60 minutes.
- température : 30 °C à 80 °C

P : Traitemen peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu alcalin

- quantité de peroxyde mis en oeuvre : 0,5 à 4 %,
- 10 - NaOH ou équivalent : 1,0 à 2,5 %
- D T P A (diéthylénététrapentacétique acide) : 0,05 à 0,2% (ou autre agent qui empêche la décomposition de H_2O_2),
- concentration en pâte : 5 à 30 %
- température : 55 à 85 °C
- 15 - durée de la réaction : de 60 minutes à 180 minutes

PO ou P/O : Traitemen mixte peroxyde-oxygène en phase alcaline

- quantité de réactifs mis en oeuvre :
- oxygène : 0,5 à 2,5 %
- 20 - peroxyde : 0,5 à 2 %
- NaOH ou équivalent : 0,5 à 4,5 %
- $MgSO_4$: 0,05 à 0,5 %
- température : 0 à 100 °C,
- pression : 1 à 5 bars,
- 25 - concentration en pâte : 6 à 12 %,
- durée de la réaction : 15 minutes à 120 minutes

POa : Traitemen mixte peroxyde-oxygène en milieu acide

- quantité de réactifs mis en oeuvre :
- oxygène : 0,5 à 2,5 %
- 30 - peroxyde : 0,5 à 2,0 %
- H_2SO_4 ou tout autre acide équivalent, ne contenant pas de chlore et non réducteur en quantité suffisante pour pH initial de 1,5 à 3,5
- température : 60 °C à 100 °C,
- 35 - pression : 1 à 5 bars
- durée de la réaction : 30 minutes à 180 minutes
- concentration en pâte : 6 à 12 %

e - Traitemen à la soude NaOH ou avec une base équivalente en quantité suffisante pour porter la pâte à un pH > 10,5.

40 Pa - Traitemen peroxyde en milieu acide

Ce traitemen est équivalent au traitemen POa.

Dans le tableau ci-après, on a indiqué les résultats obtenus par la mise en oeuvre de quelques séquences possibles selon le procédé de l'invention qui s'applique ici à une pâte bisulfite.

45 Ces résultats concernent le degré de blancheur et la mesure HV₁ qui correspond au temps de montée capillaire qui est directement lié à la teneur en résine de la pâte. Plus la mesure HV₁ est basse et plus faible est la teneur en résine.

Le degré de blancheur est déterminé d'après la méthode ISO 2470.

La mesure HV₁ est déterminée d'après la méthode suivante :

50 Pour déterminer HV₁, on prépare des éprouvettes de pâte sèche blanchie que l'on a fait vieillir durant 8 heures à 105 °C et conditionnées à 20 °C et à 65 % d'humidité relative. Ces éprouvettes présentent la forme d'un cylindre de 52 mm de diamètre et elles ont une masse de 3 grammes.

La mesure HV₁ s'effectue en plaçant la face inférieure de l'éprouvette au contact d'eau à 20 °C et en déterminant le temps nécessaire au mouillage complet de l'éprouvette par montée capillaire, sous une ss pression constante de 2,5 kPa.

	Séquence	Blancheur %	HV _s (sec)
5	P-a-P-a-P	77	4,1
10	P-a-P-a-P-a-P	77	3,2
15	e-P-a-P	74	4,4
20	O-Pa-O-Pa	74	3,9
	O-POa-P-a-P	84	2,7
	e-a-P-a-P	72	4,1
	O-a P O-a-P	78	3,5
	O-a-P	73	4,2
	a P O-a-P	77	4,2

Le procédé selon l'invention permet d'atteindre un degré de blancheur supérieur à 70 pour toutes les pâtes chimiques traitées et une valeur HV_s inférieure à 5 secondes. Cette valeur HV_s de 5 secondes correspond approximativement à une teneur de la pâte en résine de 0,05 % environ.

Par la suite, on décrit plusieurs exemples du procédé de blanchiment selon l'invention.

EXEMPLE 1

30 Cet exemple décrit le blanchiment d'une pâte Bisulfite par la mise en œuvre d'une séquence e a₁P₁/O a₂P₂

I - traitement e : c'est un traitement à la soude.

35 La pâte écrue lavée est triturée dans des défibreurs en présence de soude

- temps de passage (mn) : 2 à 5
- température (°C) : 20
- Concentration pâte (%) : 10
- NaOH (% de la pâte sèche) : 1 à 2,5
- pH final : > 11

40 La pâte est ensuite lavée à l'eau sur un filtre rotatif. Les jus de lavage sont éliminés. La pâte va au stade suivant.

II - traitement a₁ : c'est un traitement acide.

45 La pâte est diluée par les eaux de retour du même stade. Simultanément on ajoute de l'acide (H₂SO₄ ou eau sulfureuse).

La pâte est pompée et introduite à la base d'une tour ascendante :

- temps de passage (mn) : 15 à 30
- température (°C) : 20 à 50
- concentration pâte (%) : 3
- pH initial : < 4
- acide/pâte : quantité pour pH désiré.

Par débordement et pompage, la pâte est ensuite envoyée sur un filtre laveur. Lavage à l'eau.

55 III - traitement P₁/O : c'est un traitement mixte peroxydeoxygène.

La pâte sortie du traitement a₁ est envoyée par une pompe MC (Moyenne Concentration) à la base

d'un réacteur à travers un mixer. Les réactifs liquides (soud, peroxyde, DTPA) sont introduit en amont de la pompe. L'oxygène est injecté au refoulement de la pompe, avant le mixage, les conditions du traitement sont les suivantes :

- temps de passage (mn) : 12 à 15

5 - température (°C) : 75 à 85

~~Concentration pâte (%) : 10 /~~

- pH sortie réacteur : 11

~~Pression (Bar) : 4 à 6 ;~~

- oxygène (%) : 0,5 à 1,0

10 ~~péroxyde (%) : 2,0~~

- NaOH (%) : quantité pour pH désiré

~~DTPA (%) : 0,2 ..~~

La pâte tombe ensuite dans une tour descendante au travers d'une vanne régulatrice de pression.

- temps de passage (mn) : 60 à 120

15 - température (°C) : 75 à 85

- concentration (%) : 10

A la base de la tour, la pâte est pompée après dilution par les eaux de retour. Elle est lavée par de l'eau sur un filtre. La pâte va vers le stade suivant.

20 IV - traitement a₂ : c'est un traitement acide. Ce traitement est identique au traitement a₁.

V - traitement P₂ : c'est un traitement peroxyde en milieu alcalin.

La pâte sortie a₂ est envoyée par une pompe MC à la base d'une tour ascendante. Les réactifs sont introduits en amont de la pompe.

25 - temps de passage (mn) : 120

- température (°C) : 75

- concentration (%) : 10

- pH initial : 11

- peroxyde (%) : 2

30 - NaOH (%) : quantité suffisante pour pH désiré

- DTPA (%) : 0,2

La pâte, sortie de la tour par débordement est diluée par des eaux de retour et lavée à l'eau sur un filtre. La pâte est envoyée dans les installations suivantes (épuration et Presse Pâte).

Le degré de blancheur mesuré sur la pâte traitée selon l'exemple est de 80. La teneur en résine, mesurée par extrait DCM est de 0,03 environ. La mesure HV₁ est de 3,5.

Remarques :

- Les filtres laveurs peuvent être remplacés par tout autre instrument de lavage (diffuseur, presse, etc ..)

40 - Les jus de lavage de chaque stade peuvent être utilisés à la place de l'eau sur le filtre du stade précédent.

EXEMPLE 2

45 ce^e exemple décrit le blanchiment d'une pâte bisulfite par la mise en œuvre d'une séquence O - a₁ - P₁O - a₂ - P₂. Les différents traitements utilisés dans cette séquence sont les mêmes que pour ceux utilisés dans la séquence e - a₁ - P₁O - a₂ - P excepté pour le premier stade: le traitement e est remplacé par un traitement O.

50 I- traitement O : c'est un traitement oxygène en phase alcaline.

La pâte écrue lavée est envoyée à la base d'une tour ascendante par une pompe MC à travers un mixer. La soude est introduite avant la pompe. L'oxygène est injecté au refoulement de la pompe, avant le mixer.

55 - temps de passage (mn) : 60

- concentration (%) : 10

- température (°C) : 85 à 100

pH sortie réacteur : 10

- pression (Bar) : 4 à 6
- oxygène (%) : 1,5
- NaOH (%) : quantité suffisante pour pH.

Au sommet de la tour, une vanne régulatrice de pression laisse sortir la pâte qui est diluée par des jus de retour et envoyée par pompe sur un filtre laveur (eau).

Les jus de lavage, en partie recyclés à la sortie de la tour, vont finalement au caniveau. La pâte va vers le stade suivant (a₁).

Les autres stades se déroulent comme dans l'exemple 1.

La pâte traitée présente un degré de blancheur de 82.

La mesure HV₈ est de 3,5.

Bien que le procédé selon l'invention procure les meilleurs résultats lorsqu'il s'agit du blanchiment d'une pâte bisulfite, il peut néanmoins s'appliquer avec avantage également au blanchiment d'une pâte kraft comme le montre l'exemple 3.

EXEMPLE 3

Cet exemple décrit le blanchiment d'une pâte Kraft par la mise en œuvre d'une séquence Oa₁P₁/Oa₂P₂ (a₂P₃)

Cette séquence jusqu'à P₂ peut être calquée sur la séquence identique à celle décrite pour la pâte bisulfite dans l'exemple 2.

La pâte traitée présente un degré de blancheur de 81. La teneur en résine mesurée par extrait DCM est de 0,03 %. La mesure HV₈ est de 3,4.

Si on veut encore améliorer la blancheur, on peut ensuite continuer la séquence jusqu'à P₃. Dans ce cas :

Le traitement a₃ est identique au traitement a₂ et

le traitement P₃ est identique au traitement P₂. La blancheur obtenue est de 83.

Une différence entre cet exemple et l'exemple 2 concerne les jus de lavage. Dans le cas de la pâte kraft, on se doit de ne mettre de l'eau que sur le lavage du dernier stade (P₃). Les jus sont ensuite remontés jusqu'à O à travers tous les stades de la sortie de O, les jus au lieu d'être mis au caniveau sont utilisés pour le lavage de la pâte écrue. Ils seront donc ensuite remontés jusqu'à la chaudière via l'évaporation.

EXEMPLES COMPARATIFS

EXEMPLE COMPARATIF 1

On traite une pâte bisulfite par la mise en œuvre d'une séquence O - P - O - P, c'est-à-dire sans qu'un traitement acide ne précède un traitement alcalin.

La pâte traitée présente un degré de blancheur de 76, ce qui est satisfaisant, mais la teneur en résine mesurée par extrait DCM est de 0,1 % et la mesure HV₈ est de 9 secondes. Ces valeurs sont trop élevées pour une pâte absorbante, en particulier une pâte fluff.

EXEMPLE COMPARATIF 2

On traite une pâte bisulfite par la mise en œuvre d'une séquence PO - PO_a - P comme décrit dans la publication Das Papier Vol 40, n° 6, Juin 1986, pages 258-263, la durée du traitement acide PO_a étant de 4 minutes.

La pâte traitée présente un degré de blancheur de 83.

La mesure HV₈ est de 9 secondes et la teneur en résine mesurée par extrait DCM est de 0,1 %. Ces valeurs sont trop élevées pour une pâte absorbante.

On traite la même pâte bisulfite par la mise en œuvre d'une séquence PO - PO_a - P comme dans l'exemple comparatif 2, sauf que la durée du traitement acide PO_a est de 15 minutes.

La pâte traitée présente un degré de blancheur de 83.

La mesure HV₈ est de 4,9 secondes et la teneur en résine mesurée par extrait DCM est de 0,04 %. Ces valeurs conviennent pour une pâte absorbante.

Revendications

1. Procédé de blanchiment de pâtes cellulosiques chimiques suivant une séquence de différents traitements en vue d'obtenir des pâtes blanchies, absorbantes, présentant un degré de blancheur mesurée selon la norme ISO 2470, supérieur à 70 et une teneur en résine résiduelle mesurée par extrait DCM selon la norme ISO 624, inférieure à 0,1 % et de préférence inférieur à 0,05 %, caractérisé en ce que la séquence de traitements comprend au moins un traitement par un agent de blanchiment ne contenant pas de chlore, au moins deux traitements alcalins et au moins un traitement acide intercalaire entre les deux traitements alcalins, ce traitement acide ayant une durée d'au moins 5 minutes.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement acide a une durée d'au moins 15 minutes.
- 15 3. Procédé selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la séquence commence par un traitement alcalin.
- 20 4. Procédé selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il utilise une des séquences suivantes:

20 O - a - P
O - a - P - P
O - a - P - a - P
25 O - a - P - a - P - P
O - a - P - a - P - a - P
O - POa - P
30 O - POa - P - P
O - POa - P-a - P
O - Pa - O - Pa
35 O - POa - POa
O - POa - POa - P
O - POa - PO - P
40 O - POa - PO - a - P
O - a - PO - P
O - a - PO - a - P
45 O - a - PO - a - P - P
O - a - PO - e - P - a - E
O - a - O - P
O - a - O - a - P

50

55

5

O - a - O - a - P - P
 O - a - O - a - P - a - P
 P - a - P
 P - a - P - a - P
 e - P - a - P
 e - P - a - P - a - P
 e - a - P - a - P
 e - a - P - P
 e - a - P - a - P - P
 e - a - P - a - P - a - P
 e - a - PO - P
 e - a - PO - a - P
 e - a - PO - a - P - a - P
 e - POa - P
 e - a - O - P
 e - a - O - P - P
 e - a - O - a - P
 e - a - O - a - P - P
 e - a - O - a - P - a - P

30

avec O : traitement oxygène en phase alcaline,
 a : traitement acide.
 P : traitement peroxyde d'hydrogène en milieu alcalin,
 35 PO: traitement mixte peroxyde-oxygène en phase alcaline.
 POa: traitement mixte peroxyde-oxygène en milieu acide,
 Pa : traitement peroxyde d'hydrogène en milieu acide,
 e : traitement à la soude.

40

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise une des séquences suivantes :

45

P - a - P - a - P
 P - a - P - a - P - a - P
 e - P - a - P
 O - Pa - O - Pa
 O - POa - P - a - P
 e - a - P - a - P
 e - a - PO - a - P
 50 O - a - PO - a - P

55

O - a - P
 a - PO - a - P

6. Procédé selon un des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il s'applique au blanchiment d'une pâte bisulfite.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il utilise la séquence :

5

e - a - PO - a - P.

- 10 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il utilise la séquence :

O - a - PO - a - P.

15

9. Procédé selon une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il s'applique au blanchiment d'une pâte kraft.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il utilise une séquence choisie parmi les 20 séquences :

25

O - a - PO - a - P, ou
O - a - PO - a - P - a - P.

30

11. Pâtes cellulosiques blanchies obtenues par la mise en œuvre du procédé selon une des revendications 1 à 10, caractérisées en ce qu'elles présentent un degré de blancheur supérieur à 70 et un temps de montée capillaire HV₁ inférieur à 5 secondes.

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT C DEMANDE (Int.)
D,X	PAPIER, DAS. vol. 40, no. 6, juin 1986, DARMSTADT DE pages 258 - 263; H.U.SÜSS et al.: "Delignification using hydrogen peroxide and oxygen under acidic conditions - the POs-treatment." " page 262, colonne 1, lignes 12 - 35; figure 6 " - - -	1,3,11	D 21 C 9/10
A	FR-A-2 513 280 (MO OCH DOMSJO AG) " le document en entier " - - -		
A	PAPIER, DAS. vol. 41, no. 10, octobre 1987, DARMSTADT DE pages 546 - 551; H.U.SÜSS et al.: "Acid hydrogen peroxide/oxygen treatment of kraft pulp prior to oxygen delignification." " le document en entier " - - - -		
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)			D 21 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
La Haye	26 mars '91	SONGY O.M-L.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention			
E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons &: membre de la même famille document correspondant			

European Patent Office 11. Publication Number: 0 433 138 A1

EUROPEAN PATENT APPLICATION

21. Registration Number: 51. Int. Cl.^s: D21C 9/10
90403462.6

22. Registration Date: 12/06/90

30. Priority: 12/11/89
FR 8916322

71. Applicant: LA CELLULOSE
DU PIN
353, bd du Président Wilson
F-33200 Bordeaux (FR)

43. Application Publication
Date: 6/19/91
Bulletin 91/25

72. Inventor: Slohan, Alain M.

Residence Les Olympiades,
Toklo II
F-33700 Merignac (FR)

Inventor: Dognie, Jean-
Claude M.

5, Chemin des Vignes
F-33260 La Teste (FR)

Inventor: Pommier, Jean-
Claude M.

35 Allée de Gascogne
F-33170 Gradignan (FR)

44. Contracting States named:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR
IT LI NL SE

74. Lawyer: Muller, René et al
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39,
quai Lucien Lefranc-BP 135
F-93303 Aubervilliers
Cedex (FR)

54 Bleaching process for chemical cellulose pulps

54 The invention involves a bleaching process for chemical cellulose pulps in order to obtain bleached absorbent pulps without using chlorine.

The chemical pulp bleaching process uses a sequence of different treatments, including at least one treatment by a bleaching agent that does not contain chlorine, at least two alkaline treatments, and at least one acid treatment lasting at least 5 minutes between the two alkaline treatments.

A BLEACHING PROCESS FOR CHEMICAL CELLULOSE PULPS IN ORDER TO OBTAIN BLEACHED ABSORBENT PULPS

The invention concerns bleaching chemical cellulose pulps, particularly bisulfite pulps, to obtain bleached absorbent pulps, especially fluff pulps with the desired whiteness and hydrophilicity.

Industrial bleaching processes for chemical cellulose pulps generally use different sequences corresponding to different consecutive treatments, with usually one treatment that uses chlorine or chlorine derivatives.

Thus, the bleaching process usually employed until now uses consecutively:

- a) an oxygen delignification treatment;
- b) a chlorination (Cl_2) treatment in which the rate of substitution of Cl_2 by chlorine dioxide (ClO_2) can reach 50 % to 100 %;
- c) an alkaline extraction treatment using soda (NaOH) often strengthened with an oxygen treatment;
- d) a chlorine dioxide treatment;
- e) an alkaline extraction treatment;
- f) another chlorine dioxide treatment;

Other treatments connected to treatments using chlorine derivative products can be used, especially hydrogen peroxide (H_2O_2) and/or sodium hypochlorite (NaOCl) treatments.

In most cases chlorine products: Cl_2 ; ClO_2 ; NaOCl , are used, and efficient techniques that make it possible to obtain bleached absorbent chemical pulps without using these products are not known in the chemical pulp industry.

Recently stronger and stronger environmental constraints have led cellulose pulp manufacturers to modify the bleaching sequences.

Effluents produced by factories making cellulose pulps are controlled and limits are imposed with regard to chlorine organic compounds (chlorine ratio: AOX. TOCl). These products are mainly generated in the chlorination stage. Their formation can be reduced by the use of chlorine dioxide.

On the other hand, it has been demonstrated very recently that the reaction of chlorine with certain wood pulp compounds that furnish fluff pulp may be susceptible to the formation of dioxin, and chlorine dioxide in this sense is not as bad.

Greater sensitivity to environmental problems has thus imposed on pulp manufacturers deep modifications in bleaching techniques; in particular, oxygen action has been intensified, the use of gaseous chlorine has been reduced in favor of chlorine dioxide, and the use of hypochlorite has been eliminated.

But until now, if it was possible to eliminate gaseous chlorine and hypochlorite, it was not possible to envisage eliminating chlorine dioxide in the industry.

Processes using ozone or hydrogen peroxide as a bleaching agent for a chemical pulp have already been described, for example, in the publication of Patent FR-A-2 474 550. But such process do not yield both the desired bleaching and hydrophilicity.

One of the problems encountered in the preparation of absorbent pulps, especially from bisulfite pulps, is the difficulty in eliminating wood resin substances. These hydrophobic products must be extracted from the pulp to make hydrophilic fibers.

For a chemical pulp to be considered absorbent, it is generally believed that its resin content, when measured according to the dichloromethane (DCM) extraction method and according to the standard ISO 624, should be lower than 0.1 % and preferably lower than 0.05 %.

In the publication Das Papier, DAS, vol. 40, no. 6, June 1986, DARMSTADT DE, Pages 258-263, a delignification treatment of a sulfite pulp that uses a sequence that includes a rapid treatment stage with hydrogen peroxide and oxygen under acidic conditions is described. This sequence is effective in eliminating lignite. On the other hand, resin elimination that yields a hydrophilic pulp in the end is not satisfactory.

The invention proposes a bleaching process for a chemical cellulose pulp, particularly a bisulfite pulp, that not only avoids the use of chlorine products, but also makes it possible by the elimination of resins to obtain a hydrophilic pulp with the desired absorption properties.

According to the invention, by bleaching process, therefore, is meant a process that not only makes it possible to whiten the chemical pulp, but also makes this pulp hydrophilic.

According to the invention, the process includes at least one treatment by a bleaching agent without chlorine, at least two alkaline treatments, and at least one acid treatment for at least 3 to 5 minutes, and preferably at least 15 minutes, between the two alkaline treatments.

According to the invention, by alkaline treatment is meant either a soda treatment or the equivalent or a treatment in an alkaline medium, i.e., a treatment combining the action of soda or the equivalent with another agent, especially oxygen or hydrogen peroxide.

According to the invention, by acid treatment is meant a treatment with an acid or a treatment in an acidic medium, i.e., a treatment combining the action of soda or the equivalent with another agent, especially oxygen or hydrogen peroxide, ozone.

The pulp's hydrophilicity is obtained through treatments that make it possible to eliminate extractable hydrophobic products, which are wood resin products.

According to the invention, this elimination is achieved by having at least one acid treatment precede an alkaline treatment. According to the invention, it has been discovered, especially in the case of bisulfite pulps, that this acid treatment predisposes the resin to better alkaline dissolution and thus consequently promotes its elimination. But so that this acid treatment has the effectiveness sought, it is necessary for it to take place for at least 5 minutes and preferably for at least 15 minutes.

The reagents and treatments used are selected from among the following:

- oxygen in an alkaline medium,
- hydrogen peroxide in either an alkaline or an acidic

medium,

- soda combination of oxygen and peroxide in either an alkaline or an acidic medium,
- sulfuric acid, sulfur dioxide, or any other acid that does not contain chlorine and makes it possible to obtain the desired pH lower than 5,

According to one characteristic of the process in accordance with the invention, the sequence of successive treatments begins with an alkaline treatment.

The bleaching process in accordance with the invention may use the following treatments with an explanation of the letters representing treatments below:

O - a - P
O - a - P - P
O - a - P - a - P
O - a - P - a - P - P
O - a - P - a - P - a - P
O - POa - P
O - POa - P - P
O - POa - P-a - P
O - Pa - O - Pa
O - POa - POa
O - POa - POa - P
O - POa - PO - P
O - POa - PO - a - P
O - a - PO - P
O - a - PO - a - P
O - a - PO - a - P - P
O - a - PO - a - P - a - P
O - a - O - P
O - a - O - a - P
O - a - O - a - P - P
O - a - O - a - P - a - P
P - a - P
P - a - P - a - P
e - P - a - P
e - P - a - P - a - P
e - a - P - a - P
e - a - P - a - P - P
e - a - P - a - P - a - P
e - a - PO - P
e - a - PO - a - P
e - a - PO - a - P - P
e - a - PO - a - P - a - P
e - POa - P
e - a - O - P
e - a - O - P - P
e - a - O - a - P
e - a - O - a - P - P
e - a - O - a - P - a - P

The treatments designated by the letters and used in the preceding sequences are the following with the concentrations expressed in their weights compared to the weights of the dried pulps.

O: Alkaline phase oxygen treatment

- 6 - 12 % pulp concentration,
- amount of oxygen used, 0.5 to 3 % in the weight of the dry pulps,
- amount of soda or an equivalent base used: 0.5 to 4.5 %
- temperature from 60° C to 120° C,
- pressure: 1 to 5 bars,
- reaction time: 15 minutes to 120 minutes.

a: Acid treatment

- reagents H_2SO_4 or SO_2 or H_3PO_4 or any other acid that does not contain chlorine and makes it possible to obtain a pH of 2 to 5,
- 2 to 12 % pulp concentration
- time: 15 minutes to 60 minutes
- temperature: 30° C to 80° C.

P: Alkaline hydrogen peroxide (H_2O_2) treatment

- amount of peroxide used: 0.5 to 4 %,
- NaOH or equivalent: 1.0 to 2.5 %
- D T P A (diethylene-tetrapenta-acetic acid): 0.05 to 0.2 % (or another agent that prevents H_2O_2 decomposition),
- pulp concentration: 5 to 30 %,
- temperature: 55 to 65° C,
- reaction time: from 60 minutes to 180 minutes

PO or P/O: Alkaline mixed peroxide-oxygen treatment

- quantity of reagents used:
- oxygen: 0.5 to 2.5 %,
- peroxide: 0.5 to 2 %,
- NaOH or equivalent: 0.5 to 4.5 %,
- $MgSO_4$: 0.05 to 0.5 %,
- temperature: 0 to 100° C,
- pressure: 1 to 5 bars,
- pulp concentration: 6 to 12 %,
- reaction time: 15 minutes to 120 minutes.

POa: Acid mixed peroxide-oxygen treatment

- quantity of reagents used:
- oxygen: 0.5 to 2.5 %,
- peroxide: 0.5 to 2 %,
- H_2SO_4 or any other equivalent acid that does not contain chlorine and is non reducing in a sufficient amount for an initial pH of 1.5 to 3.5,

- temperature: 60° C to 100° C,
- pressure: 1 to 5 bars,
- reaction time: 30 minutes to 180 minutes,
- pulp concentration: 6 to 12 %.

e - Treatment with soda NaOH or an equivalent base in a sufficient quantity to bring the pulp to a pH > 10.5.

Pa - Acid peroxide treatment

This treatment is equivalent to the POa treatment.

The results obtained by using some of the possible sequences according to the invention, which is applied here to a bisulfite pulp, are indicated in the following table.

These results involve a degree of whiteness and an HV_s that corresponds to a capillary climbing time which is directly connected to the resin content in the pulp. The lower the HV_s measurement is, the lower the resin content.

The degree of whiteness is determined according to the ISO 2470 method.

The HV_s measurement is determined according to the following method:

To determine HV_s, test tubes are prepared with dry bleached pulp; they are aged for 8 hours at 105° C and conditioned at 20° C and 65 % relative humidity. These test tubes are cylindrical with a 52 mm diameter and a weight of 3 grams.

The HV_s is measured by placing the inside of the test tube in contact with water at 20° C and determining the time necessary for complete wetting of the test tube by the capillary climb under a constant pressure of 2.5 kPa.

Sequence	Whiteness %	HV _s (dry)
P-a-P-a-P	77	4.1
P-a-P-a-P-a-P	77	3.2
e-P-a-P	74	4.4
O-Pa-O-Pa	74	3.9
O-POa-P-a-P	84	2.7
e-a-P-a-P	72	4.1
O-a-PO-a-P	78	3.5
O-a-P	73	4.2
a-PO-a-P	77	4.2

The process in accordance with the invention makes it possible to reach a degree of whiteness above 70 for all the chemical pulps treated and an HV₈ lower than 5 seconds. This 5 second HV₈ value corresponds to about a 0.05 % resin content in the pulp.

Several examples of the bleaching process in accordance with the invention are described below.

EXAMPLE 1

This example describes the bleaching of a bisulfite pulp using an e a₁P₁/O a₂P₂ sequence.

I - e treatment: this is a soda treatment

The washed unbleached pulp is reduced to powder in wood-stuff-grinders with soda

- Passage time (mn) : 2 to 5
- temperature (°C) : 20
- pulp concentration (%) : 10
- NaOH (% of the dry pulp) : 1 to 2.5
- final pH: > 11

The pulp is washed then with water on a rotary filter. The washing liquids are eliminated. The pulp goes to the next stage.

II - a₁ treatment: this is an acid treatment.

The pulp is diluted by the return waters of the same stage. At the same time acid (H₂SO₄) or sulfurous water) is added.

The pulp is pumped and introduced to the base of a climbing tower:

- Passage time (mn) : 15 to 30
- temperature (°C) : 20 to 50
- pulp concentration (%) : 3
- initial pH: < 4
- acid/pulp: quantity for desired pH

The pulp is then sent by overflowing and pumping to a washing filter. Water washing.

III - P₁/O treatment: this is a peroxide oxygen mixed treatment.

The pulp that has come out of the a₁ treatment is sent by an AC (average concentration) pump to a reactor base through a mixer. The liquid reagents (soda, peroxide, DTPA) are introduced above the pump. Oxygen is injected to the pump's lift before mixing; the treatment conditions are as follows:

- passage time (mn) : 12 to 15
- temperature (°C) : 75 to 85
- pulp concentration (%) : 10
- reactor output pH: 11
- pressure (Bar) : 4 to 6
- oxygen (%): 0.5 to 1.0
- peroxide (%): 2.0
- NaOH (%): quantity for desired pH

DTPA (%): 0.2

Then the pulp drops in a descending tower through a pressure governor valve.

passage time (mn): 60 to 120

temperature (°C): 75 to 85

• concentration (%): 10

At the tower base the pulp is pumped after it is diluted by the return waters. It is washed by water over a filter. The pulp goes to the next stage.

IV - a₂ treatment: this is an acidic treatment. This treatment is identical to the a₁ treatment.

V - P₂ treatment: this is a peroxide treatment in an alkaline medium.

The a₂ pulp that comes out is sent by an AC pump to the base of a climbing tower. Reagents are introduced above the pump.

• passage time (mn): 120

• temperature (°C): 75

• concentration (%): 10

• initial pH: 11

• peroxide (%): 2

• NaOH (%): quantity sufficient for the desired pH

• DTPA (%): 0.2

The pulp that overflows the tower is diluted by the return waters and washed in water over a filter. The pulp is sent into the next installations (filtering and pulp press)

The degree of whiteness measured on the pulp treated in accordance with the example is 80. The resin content measured by the DCM extract is about 0.03. The HV₈ measurement is 3.5.

Notes :

- The washing filters can be replaced by any other washing tool (mixer, press, etc).
- Each stage's washing liquids can be used instead of water on the filter of the preceding stage.

Example 2

This example describes bleaching of a bisulfite pulp using an O - a₁ - P₁O - a₂ - P₂ sequence. The different treatments used in this sequence are the same as for those used in the e - a₁ - P₁O - a₂ - P₂, except for the first stage: the e treatment is replaced by an O treatment.

I - O treatment : this is an alkaline phase oxygen treatment

The washed unbleached pulp is sent to the base of a climbing tower by an AC pump through a mixer. Soda is introduced before the pump. The oxygen is injected to the pump lift before the mixer.

• passage time (mn): 60

- concentration (%): 10
- temperature ($^{\circ}$ C): 85 to 100
- reactor output pH: 10
- pressure (Bar): 4 to 6
- oxygen (%): 1.5
- NaOH (%): sufficient quantity for the desired pH

At the top of the climbing tower a pressure governor valve lets out the pulp that is diluted by the return liquids and sent by the pump to a washing filter (water).

The washing liquids partially recycled at the tower output go in the end to the gutter. The pulp goes to the next stage (a_1).

The other stages occur as in example 1.

The treated pulp has an 85 degree of whiteness.

The HV_s measurement is 3.5.

Although the process in accordance with the invention yields the best results when it involves bleaching a bisulfite pulp, it can nevertheless be applied with advantage to bleaching a kraft pulp as well, as is shown in example 3.

EXAMPLE 3

This example describes bleaching a kraft pulp using an O_aP₁/O_aP₂ (a_2P_3) sequence.

Up to P₂, this sequence can be copied as a sequence identical to the one described for bisulfite pulp in example 2.

The treated pulp has an 81 degree of whiteness. The resin content measured by a DCM extract is 0.03 %. The HV_s measurement is 3.4.

If an improvement in whiteness is desired, the sequence can be continued to P₃. In this case:

Treatment a₃ is identical to a₂ and

treatment P₃ is identical to P₂. The whiteness obtained is 83.

A difference between this example and example 2 involves the washing liquids. In the case of a kraft pulp, water should be used only in the last stage (P₃). The liquids are then returned to O through all the O output stages; instead of being put in the gutter, the liquids are used for washing the unbleached pulp. They will then be returned to the boiler by evaporation.

COMPARATIVE EXAMPLES

COMPARATIVE EXAMPLE

A bisulfite pulp is treated by using an O - P - O - P sequence, i. e. without an acidic treatment preceding an alkaline treatment.

The treated pulp has a 78 degree of whiteness; this is satisfactory, but the resin content measured by the DCM extract is 0.1 % and the HV_s measurement is 9 seconds. These values are too high for an absorbent pulp, in particular, a fluff pulp.

COMPARATIVE EXAMPLE 2

A bisulfite pulp is treated by using a PO - PO₂ - P sequence, as described in the publication Das Papier, vol. 40, no. 6, June 1986, Pages 258-263, with the length of the PO₂ acid treatment 4 minutes.

The treated pulp has an 83 degree of whiteness.

The HV₈ measurement is 9 seconds, and the resin content measured by the DCM extract is 0.1. %. These values are too high for an absorbent pulp.

EXAMPLE 4

The same bisulfite pulp is treated by using a PO - PO₂ - P sequence as in comparative example 2, except that the length of the PO₂ acid treatment is 15 minutes.

The treated pulp has an 83 degree of whiteness.

The HV₈ measurement is 4.9 seconds, and the resin content measured by the DCM extract is 0.04. %. These values are suitable for an absorbent pulp.

Claims

1. A bleaching process for chemical cellulose pulps following a sequence of different treatments to obtain bleached absorbent pulps with a degree of whiteness above 70, measured according to the ISO 2470 standard, and a residual resin content lower than 0.05 % and characterized by the fact that the sequence of treatments includes at least one treatment by a bleaching agent without chlorine, at least two alkaline treatments, and at least one acid treatment lasting at least 5 minutes between the two alkaline treatments.
2. A process according to claim 1, characterized by the fact that the acidic treatment a lasts at least 15 minutes.
3. A process according to claims 1 or 2, characterized by the fact that the sequence begins with an alkaline treatment.
4. Process according to one of claims 1 to 3, characterized by the fact that it uses one of the following sequences:

O - a - P
 O - a - P - P
 O - a - P - a - P
 O - a - P - a - P - P
 O - a - P - a - P - a - P
 O - POa - P
 O - POa - P - P
 O - POa - P-a - P
 O - Pa - O - Pa
 O - POa - POa
 O - POa - POa - P
 O - POa - PO - P
 O - POa - PO - a - P
 O - a - PO - P
 O - a - PO - a - P
 O - a - PO - a - P - P
 O - a - PO - a - P - a - P
 O - a - O - P
 O - a - O - a - P
 O - a - O - a - P - P
 O - a - O - a - P - a - P
 P - a - P
 P - a - P - a - P
 e - P - a - P - a - P
 e - a - P - a - P
 e - a - P - P
 e - a - P - a - P - P
 e - a - P - a - P - a - P
 e - a - PO - P
 e - a - PO - a - P
 e - a - PO - a - P - P
 e - a - PO - a - P - a - P
 e - POa - P
 e - a - O - P
 e - a - O - P - P
 e - a - O - a - P
 e - a - O - a - P - P
 e - a - O - a - P - a - P

with O: an alkaline phase oxygen treatment

a: an acid treatment

P: an alkaline hydrogen peroxide treatment

PO: an alkaline mixed peroxide-oxygen treatment

PA: an acid mixed peroxide-oxygen treatment

PA - an acid peroxide treatment

e - a soda treatment

5. A process according to claim 4, characterized by the fact that one of the following sequences is used:

P - a - P - a - P

P - a - P - a - P - a - P
e - P - a - P
O - Pa - O - Pa
O - POa - P - a - P
e - a - P - a - P
e - a - PO - a - P
O - a - PO - a - P

O - a - P
a - PO - a - P

6. A process according to one of claims 1 to 5 and characterized by the fact that it applies to bleaching a bisulfite pulp.

7. A process according to claim 6, characterized by the fact that it uses the sequence

e - a - PO - a - P

8. A process according to claim 6, characterized by the fact that it uses the sequence

O - a - PO - a - P

9. A process according to one of claims 1 to 5, characterized by the fact that it applies to bleaching a kraft pulp.

10. A process according to claim 9, characterized by the fact that it uses a sequence selected from among the sequences

O - a - PO - a - P, or
O - a - PO - a - P - a - P.

11. Bleached cellulose pulps obtained by using the process according to one of claims 1 to 10, characterized by the fact that they have a degree of whiteness above 70 and a capillary climb time HV₈ lower than 5 seconds.

European Patent Office

Application Number

REPORT OF EUROPEAN RESEARCH

EP 90 40 3462

DOCUMENTS CONSIDERED PERTINENT

Category	Document Citation with an Indication when needed of the Pertinent Parts	Claim involved	Classification of the request (Int. Cl ⁴)
D, X	PAPIER DAS, vol. 40, no. 6, June 1986, DARMSTADT DE Pages 258- 263, H. U. SUSS et al.: "Delignification using hydrogen peroxide and oxygen under acidic conditions - the POs treatment." "Page 262, column 1, lines 12-35; figure 6"	1, 3, 11	D 21 C 9/10
A	FR-A- 2 513 280 (MO OCH DOMSJO AG) "the entire document"	1	
A	PAPIER, DAS, vol. 41., no. 10, October 1987, DARMSTADT DE, PAGes 546-551, HU SUSS, et al.: "Acid hydrogen peroxide/oxygen treatment of kraft pulp prior to oxygen delignification." "the entire document."		

Technical Fields
Studied (Int. Cl⁴)

D 21 C

This report was established for all the claims

Place of Research Research completion date Examiner
LA HAYE March 26, 1991 SOGNY, O.M.L.A.

CATEGORY OF THE DOCUMENTS STUDIED

X: especially pertinent by itself T: theory or principle on
Y: especially pertinent cOmPaRed to which the invention is

another document in the same category

A: technological background

O: unwritten divulgence

P: intermediary document

T: theory or principle at the base of the document

based

E: earlier Patent document but published on the registration date or after this date

D: mentioned in the document

L: mentioned for other reasons

[&] member of the same family, corresponding document

